

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-055649

(43)Date of publication of application : 26.02.2003

(51)Int.Cl. C09K 3/14
C01B 31/06

(21)Application number : 2001-251970

(71)Applicant : ISHIZUKA KENKYUSHO:KK

(22)Date of filing : 22.08.2001

(72)Inventor : KAYAMA TAKESHI
YAMANAKA HIROSHI
ISHIZUKA HIROSHI

(54) DIAMOND POWDER COATED WITH CARBIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a diamond particle as an abrasive grain that has improve uniform miscibility with a metal bonding material and enhanced bond strength between a diamond particle and a metal bonding material and process for effectively producing the diamond particle.

SOLUTION: The diamond powder coated with a carbide is formed by coating with a transition metal carbide the overall surface of a diamond particle constituting the diamond powder wherein the diamond powder has an average particle size of 40 micron or less. The process for producing the diamond powder coated with a carbide comprises immersing a diamond powder in a molten salt containing ions of one or more transition metals selected from titanium, zirconium, chromium, molybdenum, tungsten and vanadium and making the diamond powder sufficient contact with the transition metal ions while retaining a temperature of the molten salt at not less than 600° C to form a transition metal carbide layer on the surface of the diamond particle.

NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.***** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]Diamond powder with which the surface of a diamond particle which constitutes this powder is covered by carbide of a transition metal on the whole in diamond powder with a mean particle diameter of 40 microns or less.

[Claim 2]The diamond powder according to claim 1 whose above-mentioned mean particle diameter is 20 microns or less.

[Claim 3]The diamond powder according to claim 1 whose above-mentioned mean particle diameter is 5 microns or less.

[Claim 4]The diamond powder according to claim 1 whose quantity of carbide to the above-mentioned diamond particle is 0.5% or more and less than 5% in a mass ratio.

[Claim 5]The diamond powder according to claim 1 in which the above-mentioned transition metal contains one or more sorts chosen from titanium, a zirconium, chromium, molybdenum, tungsten, and vanadium.

[Claim 6]A diamond particle from which the above-mentioned carbide constitutes a base, and the diamond powder according to claim 1 formed by reaction with the above-mentioned transition metal by which adjacent arranging was carried out.

[Claim 7]Diamond powder Titanium, a zirconium, chromium, molybdenum, By dipping into fused salt containing ion of one or more sorts of transition metals chosen from tungsten and vanadium, holding in fused salt temperature of not less than 600 **, and making the above-mentioned transition metal ion fully contact, A manufacturing method of carbide covering diamond powder forming a carbide layer of this metal in the diamond particle surface.

[Claim 8]A manufacturing method of the carbide covering diamond powder according to claim 7 whose mean particle diameter of the above-mentioned diamond powder is 40 microns or less.

[Claim 9]In a well-closed container, (1) Diamond powder and titanium, a zirconium, Chromium, molybdenum, tungsten, one or more sorts of transition metals chosen from vanadium, And after being filled up with a halogen substance, it heats at not less than 600 **, and you form a halogenide of this metal and make it arrive at the surface of the above-mentioned diamond particle by the reaction of the (2) above-mentioned transition metal and halogen, (3) A manufacturing method of carbide covering diamond powder making a metallic carbide layer form in a diamond surface by making this transition metal and a diamond which were separated by this decomposition react while making the above-mentioned halogenide disassemble in a diamond surface.

[Claim 10]A manufacturing method of the carbide covering diamond powder according to claim 9 whose above-mentioned halogen is iodine.

[Claim 11]A manufacturing method of the carbide covering diamond powder according to claim 9 whose mean particle diameter of the above-mentioned diamond powder is 40 microns or less.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] Carbide covering diamond powder, especially the surface are covered with the carbide layer of a transition metal, and this invention relates to the effective manufacturing method of the impalpable powder of the diamond the homogeneous-mixing nature with a bond material and whose bonding strength with bond material metal improved, and this diamond powder.

[0002]

[Description of the Prior Art] In order that the surface may hold an inertness diamond firmly with bond material metal chemically on the occasion of manufacture of a metal-bond diamond tool, covering the surface of the diamond particle as an abrasive grain with some kinds, such as titanium, chromium, or silicon, of metal is performed widely. As a coating method, vacuum evaporation, the technique by other PVD(s), CVD by disassembly of a volatile compound, etc. are used. These covering metals serve as carbide in a joined part with a diamond, and form the firm chemical bond between diamonds.

[0003] since **** to bond material metal is markedly alike and these metal thru/or metallic carbide is good compared with a diamond, a diamond abrasive grain is fixed to bond material metal by the chemical bond via metallic carbide, and reinforcement of the tool by omission inhibition of an abrasive grain is attained.

[0004] Moreover, the enveloping layer of these functions also as a protective film which prevents a diamond surface from touching oxygen, and having also prevented graphite-ization of the diamond promoted by contact with oxygen is known at the time of heating in the case of diamond tool manufacture.

[0005] Advanced features also follow the diamond tool used for cutting, grinding, and polish with development of high precision processing technology, and the processing field for which the loose grain was used conventionally is changing to processing by the bonded abrasive using a grinding stone one by one. And the size of the diamond used for a grinding stone also becomes fine, and fixing to the inside of a grinding stone is becoming possible also for the diamond powder of submicron size.

[0006] When a diamond abrasive grain fine as mentioned above is fixed in a bond material, In order to enable homogeneous mixing with the metal powder of a raw material and diamond powder which are carried out in advance of sintering while the fixed effect of the abrasive grain by a chemical bond is expected when a bond material is a metal system, to form covering of metal or metallic carbide beforehand on the surface of a diamond particle is desired.

[0007] Namely, the functional group containing oxygen or oxygen which has adsorbed thru/or adhered on the surface of a diamond particle becomes a cause, The gas which condensation of a diamond particle arises in the case of mixing, and mainly contains CO in the case of sintering is emitted from a particle surface, and, as a result, the holding power of the powder according [the bonding strength between diamond particle-bond materials] to a fall, i.e., a bond material, declines.

[0008] Then, oxygen on the surface of a diamond particle is removed with heating, and it is desirable by forming a metallic carbide film in a diamond surface by the reaction of a transition metal and a diamond to inactivate the diamond particle surface and to cancel the above-mentioned fault. It is expected also about

the case where the same effect uses the bond material of a resin system.

[0009]Improvement in bonding strength with such a bond material, and in order to demonstrate an antioxidant effect, it is desirable to cover all the surfaces of diamond powder with metal or metallic carbide like previous statement. However, by the method by above mentioned PVD and CVD, in order to contact all the powdered surfaces to a metal source, a device and operation complicated for mixing and churning were needed, and there was a problem that productivity was low.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Therefore, the main purposes of this invention are to provide the diamond abrasive grain in which associative strength with a metal system bond material has been improved, and its effective manufacturing method.

[0011]

[Means for Solving the Problem]A place made into a gist of this invention is at a point which, on the whole, covered with carbide of a transition metal the surface of a diamond particle which constitutes this powder in diamond powder with a mean particle diameter of 40 microns or less.

[0012]Although average (nominal value) particle diameter can apply formation of a carbide enveloping layer by this invention to diamond powder of 40 microns or less as mentioned above, improvement in holding power is so remarkable that particle diameter is fine. it comes out especially in diamond powder of 5 microns or less that an effect is demonstrated [of 20 microns or less] most.

[0013]Although quantity of the above-mentioned carbide enveloping layer is changed to some extent with particle diameter of a diamond particle of a base, it is appropriate for it to consider it as 0.5% or more and less than 5% in general in a mass ratio to a diamond. if less than this range, the above-mentioned effect is not remarkable, and if superfluous covering is given on the other hand, it is not desirable from quantity of a carbon atom which moves for carbide formation in a crystal surface increasing, and many vacancies being formed in a diamond crystal, and causing strength reduction of the crystal itself.

[0014]In this invention, a metal kind which forms a carbide enveloping layer contains one or more sorts as which a transition metal is suitable for and is especially chosen from titanium, a zirconium, chromium, molybdenum, tungsten, and vanadium. A deer is carried out, this metal reacts to a diamond of a base under influence of heat, and carbide is formed.

[0015]The above-mentioned carbide covering diamond powder can be obtained effectively as follows. That is, it dips into diamond powder and fused salt which contains preferably one or more sorts of ion chosen from titanium, a zirconium, chromium, molybdenum, tungsten, and vanadium in diamond powder with a mean particle diameter of 40 microns or less. Under the present circumstances, a carbide layer of this metal is formed in the diamond particle surface by carrying out heating maintenance and fully contacting fused salt temperature at not less than 600 ** with the above-mentioned transition metal ion.

[0016]As the above-mentioned fused salt, mixed salt of a NaCl-KCl system is available, for example. This salt is used for molten salt electrolysis of titanium or a zirconium, and it is known in fused salt that titanium and a zirconium will dissolve in small quantities in a form of ion. Since it combines with a carbon atom of a diamond surface and these metal ions form carbide, conditions which are making diamond powder suspended, contact the diamond particle surface to a metal ion on the whole, and make carbide form into fused salt are secured.

[0017]As a carbide layer forming method of another above-mentioned metal which does not depend on fused salt, a method by a halogenide steam of these metal is also available. Especially by this technique, a carbide layer can be effectively formed also in the detailed diamond particle surface from using the gaseous phase as a metaled career.

[0018]According to this invention, diamond powder which has the second carbide enveloping layer thru/or this enveloping layer is carried out as follows.

[0019]In a well-closed container, (1) Diamond powder and titanium (mean particle diameter of 40 microns or less), A zirconium, chromium, molybdenum, tungsten, one or more sorts of transition metals chosen from vanadium, And after being filled up with a halogen substance, it heats at not less than 600 **, and you form a halogenide of this metal and make it arrive at the surface of the above-mentioned diamond particle by the reaction of the (2) above-mentioned transition metal and halogen, (3) While making the above-mentioned halogenide disassemble in a diamond surface, make a metallic carbide layer form in a diamond surface by making it react to this transition metal and a diamond which were separated by this decomposition.

[0020]In the above, iodide of iodine of the above-mentioned transition metal is available as a halogenide as halogen. Since the metal iodide steam can also permeate a detailed diamond particle gap and it can be contacted on the diamond particle surface on the whole, it becomes possible to also give uniform covering to a fine diamond surface.

[0021]Also in a which method, since carbon in carbide or a diffusion rate of a metal atom is not large, mutual reaction velocity falls, and a carbide formation reaction in a particle surface which a carbon atom has exposed gives priority to it seemingly, and it advances in a part which carbide produced. As a result, in this invention, the feature that the whole diamond surface is covered in a layer of carbide of almost uniform thickness is acquired. Therefore, in order to secure movement of a metal ion and good contact with this ion in the case of a fused salt method, it becomes indispensable requirements that diamond powder is being suspended in the liquid phase.

[0022]Although a presentation with an eutectic temperature of 500 ** or less is also possible by choosing combination, from a standpoint which secures carbide formation speed, as for fused salt of a chloride system, not less than 600 ** is preferred, and its not less than 750 ** is more preferred. As for a maximum of treatment temperature, if treatment temperature is made high too much on the other hand, since a minute crack will arise and intensity as an abrasive grain will fall into a diamond particle, it is desirable to consider it as 1000 **.

[0023]It is preferred to use higher treatment temperature or to use mixed salt of a low presentation of eutectic temperature with reduction of particle diameter of a diamond. By carrying out like this, reduce viscosity of fused salt, fused salt is made to also permeate diamond powder of a submicron class effectively, and carbide covering can be formed.

[0024]It is effective in promotion of a carbide formation reaction to also make a fluorine ion live together in a form of a fluorine compound in fused salt.

[0025]On the other hand, although anhydrous metal fluoride and a chloride can also be used in a method by halogenide steam treatment, Since operation becomes easy, an iodide process which uses iodine as a metaled career based on character for a diamond to react to a metal iodide, to form metallic carbide, and to separate iodine is advantageous. In this case, conditions which form carbide covering the whole particle

surface are established by filling a gap between diamond particles with an iodide steam. Iodine works as a metal carrier until the diamond particle surface is covered with metallic carbide and a metal transfer rate falls, since iodine which separated metal in a diamond surface contacts metal and serves as a metal iodide again.

[0026]As for a viewpoint of securing carbide formation speed to especially treatment temperature, also in the above-mentioned iodide process, it is preferred to consider it as not less than (temperature in a diamond surface) 800 °C not less than 600 °C.

[0027]Thus, from all the diamond powder surfaces touching the liquid phase or a vapor phase containing a transition metal in this invention. All the powder surfaces will be covered with carbide formed at a reaction with metal which deposited from the liquid phase or a vapor phase, and a preventive effect of oxidation and graphitization of a diamond at the time of heating is acquired as adhesive improvement to a matrix metal at the time of tool making, and a protective film. A merit called a fall of grinding force by ejection height of a diamond abrasive grain becoming large is also obtained at the same time a grinding stone life increases, as a result of a diamond's being firmly held, for example in a grinding stone by especially adhesive improvement with metal at bond material metal.

[0028]In a diamond of fines (submicron class), By replacing a functional group of a diamond surface leading to condensation of diamond particles with metallic carbide, the surface became inertness, powdered dispersibility improved and mixing operation with a powdered matrix raw material became easy. Change of such a diamond surface state was confirmed by infrared-absorption analysis.

[0029]In tool making, in applying diamond powder of this invention to a ceramics system matrix material, By heating diamond powder covered with carbide at not less than 1000 °C in a nitrogen atmosphere, the surface can be changed into carbon nitride thru/or a nitride, and wettability to a matrix material and adhesive strength can be raised.

[0030]A following method is effective for the above-mentioned nitriding treatment. That is, a carbide covering diamond is put in in a well-closed container, and it heats to prescribed temperature in a nitrogen atmosphere. Where heating is maintained, inside of a container is exhausted, and operation filled up with nitrogen is repeated. Nitriding [with this technique / the diamond powder surface of a submicron class] is possible.

[0031]

[Work example 1]Titanium powder (particle diameter of 40 micrometers) with a diamond powder [50g and 2g] of with a mean particle diameter of 4 microns is put in to a SUS beaker with a capacity of 500 ml, and it is NaCl:KCl=1 at a mole ratio. : Mixed salt (eutectic temperature of about 660 °C) of 1 About 300 g was added. Within a furnace, this beaker was heated at 800 °C and held for 2 hours.

[0032]It took out from a furnace after radiational cooling, and a salt in a beaker was melted and removed in water, sulfuric acid subsequently to [5 times] diluted was added, it boiled for 1 hour, and unreacted titanium was dissolved and removed. Obtained powder is assuming a black color and a diffraction line of TiC was obtained with a diamond by an X diffraction. although the adhering amount of titanium could be calculated as an approximate value from an increase in mass of a diamond, as a more exact method, it carried out dissolution removal of the covering with FUSU nitric acid, determined it from mass change before and behind the dissolution, and obtained 1.9% (mass % and the following — the same) of value.

[0033]

[Work example 2] TiC was covered with the same charge and processing condition as Example 1 in the diamond. Diamond powder with a mean particle diameter of 0.4 micron is used as a treating raw material, and it is the mixed salt (eutectic temperature of about 600 **) of NaCl:KCl:CaCl₂=5:3:2 at a mole ratio in the raw material of fused salt. It used. It was 2.0% when the amount of covering titanium was calculated from the amount of dissolution removal by FUTSU nitric acid.

[0034]

[Work example 3] Into the well-closed container with a content volume of 50 cc made from SUS, the diamond powder 10g with a mean particle diameter of 20 micrometers, the molybdenum powders 2g with a mean particle diameter of 3 micrometers, and the iodine 1g were put in, the inside of a container was exhausted and sealed, and it heated at 950 **, and held for 1 hour. The taken-out diamond is assuming a black color and checked generation of Mo₂C according to the X diffraction.

[0035] The surface grinding grinding stone of the bronze bond was manufactured using the obtained molybdenum covering diamond, and it used for the grinding process of the sintered alumina board. The grinding stone was a straight grinding stone (the outer diameter of 150 mm, and 8 mm in thickness), degree of concentration was set to 50 and grinding conditions were used as the infeed of 3 micrometers by peripheral velocity/of 1500 m. As compared with the grinding stone using the diamond before covering simultaneously manufactured as an object for comparison, grinding force was small 15% and the result from which a grinding stone life increases by 43% was obtained.

[0036]

[Work example 4] Instead of molybdenum powders, tungsten powder with a mean particle diameter of 3 micrometers was used, the above-mentioned method was enforced, the enveloping layer of WC was formed in the diamond surface, and it was admitted by SEM observation that the thickness of an enveloping layer was about 0.05 micrometer. In a fixed quantity of coating volume, dissolution removal of the covering was carried out using FUTSU nitric acid, and about 3% of value was obtained using the method of asking from the mass change before and behind the dissolution.

[0037]

[Work example 5] The TiC coat diamond obtained in Example 1 was put into the crucible made from alumina, and processing which is heated at 1100 ** and held in a nitrogen atmosphere for 1 hour was carried out. It checked that the obtained processing article was assuming brown and was changing with X diffractions to TiN.

[0038]

[Work example 6] It processed using the combination of diamond powder, covering metal material and a fused salt presentation, and treatment temperature as shown in No.1 – 5 in the next table, and the numerical value as shown in the column of coating volume was acquired.

[Table 1]

No.	ダイヤモンド		被覆金属		熔融塩組成		処理温度 (°C)	被覆量 (質量%)
	粒径 (μm)	仕込質量 (g)	種類	粒径 (μm)	仕込質量 (g)	成分系		
1	28	20	Ti	40	1.0	NaCl-KCl	850	4.3
2	5.2	30	Cr	5	0.8	NaCl-KCl	900	2.5
3	0.6	30	Cr	5	0.8	NaCl-KCl-MgCl ₂	800	2.1
4	28	20	Mo	3	1.0	NaCl	1000	1.5
5	28	20	W	3	1.0	NaCl	1000	1.0

[0039]

[Effect of the Invention]1. Since a diamond abrasive grain and the metal of a bond material form a chemical bond via carbide covering formed in the diamond surface as everyone knows in the case of manufacture of a metal-bond tool, In the diamond powder of this invention which gave carbide covering, the retention strength of the abrasive grain by a bond material improves, and omission inhibition of an abrasive grain and improvement in the tool life by effective use are attained. Since the large ejection height of the abrasive grain in a tool surface can be taken simultaneously, the energy which processing takes can also be reduced.

[0040]2. Also in detailed diamond powder, the functional group of the particle surface which caused powder condensation is replaced and inactivated with carbide by covering this invention. As a result, in manufacture of a diamond fines content tool or wear-resistant hard material, the dispersibility of a diamond improves in the case of mixing operation with a matrix raw material, the homogeneity of the organization in the material using a fines diamond increases, and abrasion proof performance improves.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-55649
(P2003-55649A)

(43)公開日 平成15年2月26日(2003.2.26)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 9 K 3/14	5 5 0	C 0 9 K 3/14	5 5 0 F 4 G 0 4 6
			5 5 0 E
C 0 1 B 31/06		C 0 1 B 31/06	Z

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2001-251970(P2001-251970)

(22)出願日 平成13年8月22日(2001.8.22)

(71)出願人 000147811

株式会社石塚研究所

神奈川県平塚市大神3463番地2

(72)発明者 香山 剛

栃木県栃木市城内町1-2-19

(72)発明者 山中 博

栃木県小山市城東1-1-32-202

(72)発明者 石塚博

東京都品川区荏原六丁目19番2号

Fターム(参考) 4G046 GB02

(54)【発明の名称】 炭化物被覆ダイヤモンド粉末

(57)【要約】 (修正有)

【課題】金属系ボンド材との均一混合性及び結合力が改善されたダイヤモンド砥粒、及びその効果的な製造法を提供する。

【解決手段】平均粒径40ミクロン以下のダイヤモンド粉末において、該粉末を構成するダイヤモンド粒子の表面が全体的に遷移金属の炭化物で被覆されているダイヤモンド粉末。ダイヤモンド粉末を、チタン、ジルコニウム、クロム、モリブデン、タンゲステン、バナジウムから選ばれる1種以上の遷移金属のイオンを含有する熔融塩中に浸し、600℃以上の熔融塩温度に保持して上記遷移金属イオンと十分に接触させることによって、ダイヤモンド粒子表面に該金属の炭化物層を形成する炭化物被覆ダイヤモンド粉末の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】平均粒径40ミクロン以下のダイヤモンド粉末において、該粉末を構成するダイヤモンド粒子の表面が全体的に遷移金属の炭化物で被覆されているダイヤモンド粉末。

【請求項2】上記平均粒径が20ミクロン以下である、請求項1に記載のダイヤモンド粉末。

【請求項3】上記平均粒径が5ミクロン以下である、請求項1に記載のダイヤモンド粉末。

【請求項4】上記ダイヤモンド粒子に対する炭化物の量が、質量比において0.5%以上かつ5%未満である、請求項1に記載のダイヤモンド粉末。

【請求項5】上記遷移金属が、チタン、ジルコニウム、クロム、モリブデン、タングステン、バナジウムから選ばれる1種以上を含有する、請求項1に記載のダイヤモンド粉末。

【請求項6】上記炭化物が、基体を構成するダイヤモンド粒子と、隣接配置された上記遷移金属との反応により形成されたものである、請求項1に記載のダイヤモンド粉末。

【請求項7】ダイヤモンド粉末を、チタン、ジルコニウム、クロム、モリブデン、タングステン、バナジウムから選ばれる1種以上の遷移金属のイオンを含有する溶融塩中に浸し、600℃以上の溶融塩温度に保持して上記遷移金属イオンと充分に接触させることによって、ダイヤモンド粒子表面に該金属の炭化物層を形成することを特徴とする、炭化物被覆ダイヤモンド粉末の製造方法。

【請求項8】上記ダイヤモンド粉末の平均粒径が40ミクロン以下である、請求項7に記載の炭化物被覆ダイヤモンド粉末の製造方法。

【請求項9】(1)密閉容器内にダイヤモンド粉末並びにチタン、ジルコニウム、クロム、モリブデン、タングステン、バナジウムから選ばれる1種以上の遷移金属、及びハロゲン物質を充填した後600℃以上に加熱し、
(2)上記遷移金属とハロゲンとの反応によって該金属のハロゲン化物を形成して上記ダイヤモンド粒子の表面に到達せしめ、
(3)ダイヤモンド表面上で上記ハロゲン化物を分解せしめる一方、該分解によって遊離した該遷移金属とダイヤモンドとを反応せしめることにより、ダイヤモンド表面に金属炭化物層を形成せしめることを特徴とする、炭化物被覆ダイヤモンド粉末の製造方法。

【請求項10】上記ハロゲンがヨウ素である、請求項9に記載の炭化物被覆ダイヤモンド粉末の製造方法。

【請求項11】上記ダイヤモンド粉末の平均粒径が40ミクロン以下である、請求項9に記載の炭化物被覆ダイヤモンド粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は炭化物被覆ダイヤモンド

ド粉末、特に表面が遷移金属の炭化物層で被覆され、ボンド材との均一混合性並びにボンド材金属との接合強度が向上したダイヤモンドの微粉末、及びかかるダイヤモンド粉末の効果的な製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】 メタルボンドダイヤモンド工具の製作に際して、化学的に表面が不活性なダイヤモンドをボンド材金属で強固に保持するために、砥粒としてのダイヤモンド粒子の表面を、チタン、クロム、またはシリコン等、ある種の金属で被覆することが広く行われている。被覆方法としては、蒸着、その他のPVDによる手法や、揮発性化合物の分解によるCVD等が用いられている。これらの被覆金属はダイヤモンドとの接合部において炭化物となり、ダイヤモンドとの間に強固な化学結合を形成している。

【0003】これらの金属乃至金属炭化物は、ダイヤモンドに比べるとボンド材金属への濡れが格段に良好であることから、ダイヤモンド砥粒は、金属炭化物を介してボンド材金属に化学結合によって固定され、砥粒の脱落阻止による工具の長寿命化が達成されている。

【0004】その上これらの被覆層はダイヤモンド表面が酸素に触れることを防止する保護膜としても機能し、ダイヤモンド工具製作の際の加熱時において、酸素との接触によって促進されるダイヤモンドのグラファイト化も阻止していることが知られている。

【0005】精密加工技術の発展に伴って、切断、研削、研磨に用いられるダイヤモンド工具も高機能化が進み、従来遊離砥粒が用いられていた加工分野が、順次砥石を用いた固定砥粒による加工に切り替わってきている。そして砥石に用いられるダイヤモンドのサイズも細くなり、サブミクロンサイズのダイヤモンド粉末も砥石中に固定可能となってきた。

【0006】上記のように細かなダイヤモンド砥粒をボンド材中に固定する際に、ボンド材が金属系の場合、化学結合による砥粒の固定効果を期待すると同時に、焼結に先立って実施される原料の金属粉末とダイヤモンド粉末との均一混合を可能にするために、ダイヤモンド粒子の表面に金属または金属炭化物の被覆を予め形成しておくことが望まれる。

【0007】即ち、ダイヤモンド粒子の表面に吸着ないし付着している酸素または酸素を含む官能基が原因となって、混合の際にはダイヤモンド粒子の凝集が生じ、また焼結の際には主としてCOを含むガスが粒子表面から放出され、この結果、ダイヤモンド粒子-ボンド材間の接合強度が低下、即ちボンド材による粉末の保持力が低下する。

【0008】そこで加熱によってダイヤモンド粒子表面の酸素を除くと共に、遷移金属とダイヤモンドとの反応によりダイヤモンド表面に金属炭化物膜を形成することによって、ダイヤモンド粒子表面を不活性化し、上記の

不具合を解消することが望ましい。同様の効果が樹脂系のボンド材を用いる場合についても期待される。

【0009】このようなボンド材との接合強度の向上や、酸化防止効果を発揮するためには、既述のようにダイヤモンド粉末の全表面が金属または金属炭化物で覆われていることが望ましい。しかし前記したPVDやCVDによる方法で、粉末の全表面を金属源に接触させるためには、混合・攪拌のために複雑な装置・操作を必要とし、生産性が低い、という問題があった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 従って本発明の主な目的は、金属系ボンド材との結合力が改善されたダイヤモンド砥粒、及びその効果的な製造法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明の要旨とするところは、平均粒径40ミクロン以下のダイヤモンド粉末において、該粉末を構成するダイヤモンド粒子の表面を全体的に遷移金属の炭化物で被覆した点にある。

【0012】本発明による炭化物被覆層の形成は上記のように平均(公称)粒径が40ミクロン以下のダイヤモンド粉末に適用できるが、保持力の向上は粒径が細かいほど顕著である。最も効果が発揮されるのは20ミクロン以下、特に5ミクロン以下のダイヤモンド粉末においてである。

【0013】上記炭化物被覆層の量は、基体のダイヤモンド粒子の粒径によってある程度変動するが、ダイヤモンドに対する質量比において概ね0.5%以上かつ5%未満とするのが適切である。この範囲より少ないと上記効果が顕著でなく、一方過剰の被覆を施すと、結晶表面における炭化物形成のために移動する炭素原子の量が多くなり、ダイヤモンド結晶内に多数の空格子点が形成されて結晶自体の強度低下を招くことから好ましくない。

【0014】本発明において、炭化物被覆層を形成する金属種は遷移金属が適切で、特にチタン、ジルコニウム、クロム、モリブデン、タングステン、バナジウムから選ばれる1種以上を含有する。しかして炭化物は、かかる金属が、熱の影響下で基体のダイヤモンドと反応して形成されたものである。

【0015】上記の炭化物被覆ダイヤモンド粉末は、次のようにして効果的に得ることができる。即ちダイヤモンド粉末、好ましくは平均粒径40ミクロン以下のダイヤモンド粉末を、チタン、ジルコニウム、クロム、モリブデン、タングステン、バナジウムから選ばれる1種以上のイオンを含有する熔融塩中に浸す。この際、熔融塩温度を600℃以上に加熱保持して上記遷移金属イオンと十分に接触させることにより、ダイヤモンド粒子表面に該金属の炭化物層が形成される。

【0016】上記熔融塩としては、例えばNaCl-KCl系の混合塩が利用可能である。この塩はチタンやジル

コニウムの熔融塩電解に用いられており、熔融塩中にはチタンやジルコニウムがイオンの形で少量溶解することが知られている。これらの金属イオンはダイヤモンド表面の炭素原子と結合して炭化物を形成するので、熔融塩中にダイヤモンド粉末を懸濁させることで、ダイヤモンド粒子表面を全体的に金属イオンと接触させて、炭化物を形成させる条件が確保される。

【0017】熔融塩に抛らない別の上記金属の炭化物層形成法として、これらの金属のハロゲン化物蒸気による方法も利用可能である。この手法では特に、金属のキャリアとして気相を用いることから、微細なダイヤモンド粒子表面にも、炭化物層を効果的に形成することができる。

【0018】本発明によれば、第二の炭化物被覆層乃至かかる被覆層を有するダイヤモンド粉末は次のように実施される。

【0019】(1)密閉容器内に(平均粒径40ミクロン以下の)ダイヤモンド粉末並びにチタン、ジルコニウム、クロム、モリブデン、タングステン、バナジウムから選ばれる1種以上の遷移金属、及びハロゲン物質を充填した後600℃以上に加熱し、(2)上記遷移金属とハロゲンとの反応によって該金属のハロゲン化物を形成して上記ダイヤモンド粒子の表面に到達せしめ、(3)ダイヤモンド表面で上記ハロゲン化物を分解せしめる一方、該分解によって遊離した該遷移金属とダイヤモンドと反応せしめることにより、ダイヤモンド表面に金属炭化物層を形成せしめる。

【0020】上記においてハロゲンとしてはヨウ素が、ハロゲン化物としては上記遷移金属のヨウ化物が利用可能である。金属ヨウ化物蒸気は、微細なダイヤモンド粒子間隙にも浸透できるので、ダイヤモンド粒子表面と全体的に接触させることができるので、細かなダイヤモンド表面にも均一な被覆を施すことが可能となる。

【0021】どちらの方法においても、炭化物中における炭素または金属原子の拡散速度は大きくないことから、炭化物が生じた箇所では相互の反応速度は低下し、見掛け上、炭素原子が露出している粒子表面での炭化物形成反応が優先して進行する。この結果、本発明においては、ダイヤモンド表面全体がほぼ均一な厚さの炭化物の層で覆われるという特徴が得られる。従って熔融塩法の場合には金属イオンの移動及びかかるイオンとの良好な接触を確保するために、ダイヤモンド粉末は液相中に懸濁していることが必須要件となる。

【0022】塩化物系の熔融塩は、組合わせを選ぶことによって共晶温度500℃以下の組成も可能であるが、炭化物形成速度を確保する見地からは600℃以上が好ましく、750℃以上がより好ましい。一方過度に処理温度を高くすると、ダイヤモンド粒子内に微小なクラックが生じ、砥粒としての強度が低下することから、処理温度の上限は1000℃とすることが望ましい。

【0023】なおダイヤモンドの粒径の減少に伴って、より高い処理温度を用いたり、共晶温度の低い組成の混合塩を用いるのが好ましい。こうすることによって溶融塩の粘度を低下させ、サブミクロン級のダイヤモンド粉末にも、効果的に溶融塩を浸透させて、炭化物被覆を形成することができる。

【0024】なお溶融塩中に、フッ素化合物の形でフッ素イオンを共存させるのも炭化物形成反応の促進に有効である。

【0025】一方ハロゲン化物蒸気処理による方法では、無水の金属フッ化物、塩化物も用い得るが、ダイヤモンドが金属ヨウ化物と反応して金属炭化物を形成し、ヨウ素を分離する性質に基づいて、ヨウ素を金属のキャリアとして利用するヨウ化物法が、操作が容易になるので有利である。この場合、ダイヤモンド粒子間の間隙をヨウ化物蒸気で満たすことにより、粒子表面全体にわたって炭化物を形成する条件が確立される。ダイヤモンド表面で金属を分離したヨウ素は金属と接触して再び金属ヨウ化物となるので、ダイヤモンド粒子表面が金属炭化物で覆われて金属の移送速度が低下するまで、ヨウ素が金属のキャリアとして働く。

【0026】上記ヨウ化物法においても、炭化物形成速度を確保する観点から処理温度は600℃以上、特に800℃以上(ダイヤモンド表面における温度)とするのが好ましい。

【0027】このように本発明においては、ダイヤモンド粉末表面全部が、遷移金属を含む液相または蒸気相に触れることから、粉末表面全部が液相または蒸気相から析出した金属との反応で形成された炭化物で覆われることとなり、工具製作時のマトリックス金属への接着性の向上、ならびに保護膜として加熱時におけるダイヤモンドの酸化・黒鉛化の防止効果が得られる。特に金属との接着性の向上によって、例えば研削砥石中においては、ダイヤモンドがボンド材金属に強固に保持される結果、砥石寿命が増加すると同時に、ダイヤモンド砥粒の突き出し高さが大きくなることによる研削抵抗の低下というメリットも得られる。

【0028】また微粉(サブミクロン級)のダイヤモンドにおいては、ダイヤモンド粒子同士の凝集の原因となっているダイヤモンド表面の官能基が、金属炭化物で置換されることにより、表面が不活性となって粉末の分散性が向上し、粉末状のマトリックス原料との混合操作が容易になった。このようなダイヤモンド表面状態の変化は、赤外吸収分析によっても確かめられた。

【0029】工具製作において、本発明のダイヤモンド粉末をセラミックス系マトリックス材へ適用する場合には、炭化物で覆われたダイヤモンド粉末を窒素雰囲気中で1000℃以上に加熱することによって、表面を炭窒化物ないし窒化物に変え、マトリックス材への濡れ性及び接着強度を上げることができる。

【0030】上記窒化処理には次の方法が効果的である。即ち、密閉容器内に炭化物被覆ダイヤモンドを入れ、窒素雰囲気中で所定温度まで加熱する。加熱を保った状態で容器内を排気し、窒素を充填する操作を反復するものである。この手法によりサブミクロン級のダイヤモンド粉末表面も窒化することが可能である。

【0031】

【実施例1】 平均粒径4ミクロンのダイヤモンド粉末50gと、2gのチタン粉末(粒径40μm)とを容量500mLのSU Sビーカーへ入れ、モル比でNaC1:KC1=1:1の混合塩(共晶温度約660℃)約300gを加えた。このビーカーを炉内で800℃に加熱し2時間保持した。

【0032】放冷後、炉から取り出し、ビーカー中の塩を水に溶かして除去し、次いで5倍に希釈した硫酸を加えて1時間煮沸し、未反応チタンを溶解・除去した。得られた粉末は黒色を呈しており、X線回折によって、ダイヤモンドと共にTiCの回折線が得られた。付着したチタン量は、ダイヤモンドの質量増加から概略値として求めることができるが、より正確な方法として、フッ硝酸により被覆を溶解除去し、溶解前後の質量変化から決定し、1.9%(質量%、以下同様)の値を得た。

【0033】

【実施例2】 実施例1と同じ仕込量及び処理条件でダイヤモンドにTiCの被覆を施した。処理原料として平均粒径0.4ミクロンのダイヤモンド粉末を用い、溶融塩の原料には、モル比でNaC1:KC1:CaCl₂=5:3:2の混合塩(共晶温度約600℃)を用いた。被覆チタン量をフッ硝酸による溶解除去量から求めたところ、2.0%であった。

【0034】

【実施例3】 内容積50ccのSU S製の密閉容器中へ、平均粒径20μmのダイヤモンド粉末10g、平均粒径3μmのモリブデン粉末2g、ヨウ素1gを入れ、容器内を排気して密閉し、950℃に加熱して1時間保持した。取り出したダイヤモンドは黒色を呈しており、X線回折によってMo₂Cの生成を確認した。

【0035】得られたモリブデン被覆ダイヤモンドを用いてブロンズボンドの平面研削砥石を製作し、焼結アルミナ板の研削加工に用いた。砥石は外径150mm、厚さ8mmのストレート砥石で、集中度は50とし、研削条件は周速度1500m/分、切込み3μmとした。比較用として同時に製作した被覆前のダイヤモンドを用いた研削砥石に比して、研削抵抗が15%小さく、砥石寿命が43%増しになる結果が得られた。

【0036】

【実施例4】 上記の方法をモリブデン粉末の代わりに、平均粒径3μmのタングステン粉末を用いて実施し、ダイヤモンド表面にWCの被覆層が形成され、SEM観察によって被覆層の厚さが約0.05μmであることが認められた。被覆量の定量には、フッ硝酸を用いて被覆を溶解

除去し、溶解前後の質量変化から求める方法を用い、約3%の値を得た。

【0037】

【実施例5】実施例1で得られたTiCコートダイヤモンドをアルミナ製るつぼに入れ、窒素雰囲気中で1100℃に加熱し1時間保持する処理を実施した。得られた処理品は褐色を呈しており、X線回折によってTiNに変化して

いることを確認した。

【0038】

【実施例6】次の表においてNo.1～5に示すようなダイヤモンド粉末と被覆金属材・熔融塩組成、処理温度の組合せを用いて処理を行い、被覆量の欄に示すとりの数値を得た。

【表1】

No.	ダイヤモンド		被覆金属		熔融塩組成		処理温度 (°C)	被覆量 (質量%)
	粒径 (μm)	仕込質量 (g)	種類	粒径 (μm)	仕込質量 (g)	成分系		
1	28	20	Ti	40	1.0	NaCl-KCl	850	4.3
2	5.2	30	Cr	5	0.8	NaCl-KCl	900	2.5
3	0.6	30	Cr	5	0.8	NaCl-KCl-MgCl ₂	800	2.1
4	28	20	Mo	3	1.0	NaCl	1000	1.5
5	28	20	W	3	1.0	NaCl	1000	1.0

【0039】

【発明の効果】1. 周知のように、メタルボンド工具の製作の際に、ダイヤモンド砥粒とボンド材の金属とはダイヤモンド表面に形成された炭化物被覆を介して化学結合を形成するので、炭化物被覆を施した本発明のダイヤモンド粉末においてはボンド材による砥粒の保持強度が向上し、砥粒の脱落阻止、有効利用による工具寿命の向上が達成される。同時に工具表面における砥粒の突き出し高さが大きく取れることから、加工に要するエネルギー

も低減できる。

【0040】2. 微細なダイヤモンド粉末においても、本発明の被覆を施すことにより、粉末凝集の原因である粒子表面の官能基が炭化物で置換されて不活性化される。この結果、ダイヤモンド微粉含有工具あるいは耐摩耗性硬質材料の製作において、マトリックス原料との混合操作の際にダイヤモンドの分散性が向上し、微粉ダイヤモンドを用いた材料内における組織の均一性が高まり、耐摩耗性能が向上する。